

**DISPOSITIF ET PROCEDE DE RACCORDEMENT D'ANODES INERTES
DESTINEES A LA PRODUCTION D'ALUMINIUM PAR ELECTROLYSE
IGNEE**

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne la production d'aluminium par électrolyse ignée. Elle concerne plus particulièrement les anodes utilisées pour cette production et le raccordement électrique de ces anodes à des conducteurs d'amenée de courant.

10

Etat de la technique

L'aluminium métal est produit industriellement par électrolyse ignée, à savoir par électrolyse de l'alumine en solution dans un bain à base de cryolithe fondue, appelé
15 bain d'électrolyte, notamment selon le procédé bien connu de Hall-Héroult. L'électrolyse est réalisée dans des cellules comportant un creuset en matériau réfractaire apte à contenir l'électrolyte, au moins une cathode et au moins une anode.

Le courant d'électrolyse, qui circule dans l'électrolyte par l'intermédiaire des anodes
20 et des cathodes, opère les réactions de réduction de l'aluminium et permet également de maintenir, par effet Joule, le bain d'électrolyte à la température de fonctionnement visée, qui est typiquement de l'ordre de 950 °C. La cellule d'électrolyse est régulièrement alimentée en alumine de manière à compenser la consommation en alumine produite par les réactions d'électrolyse.

25

Dans la technologie standard, les anodes sont en matériau carboné et sont consommées par les réactions de réduction de l'aluminium. La consommation du matériau carboné libère des quantités importantes de dioxyde de carbone.

30 Les contraintes environnementales et les coûts associés à la fabrication et à l'utilisation des anodes en matériau carboné ont, depuis de nombreuses décennies, conduit les producteurs d'aluminium à rechercher des anodes en matériaux non-

consommables, dites « anodes inertes ». Plusieurs matériaux ont été proposés, notamment des matériaux céramiques (tels que SnO_2 et des ferrites), des matériaux métalliques et des matériaux composites, tels que les matériaux – connus sous la dénomination « cermet » – contenant une phase céramique et une phase métallique
5 (notamment des ferrites de nickel contenant une phase métallique à base de cuivre).

Les problèmes rencontrés dans le développement des anodes inertes pour la production d'aluminium par électrolyse résident non seulement dans le choix et la fabrication du matériau constitutif de l'anode, mais également dans le raccordement
10 électrique entre chaque anode et le ou les conducteurs destinés à l'alimentation électrique de la cellule d'électrolyse. Plusieurs procédés et dispositifs de raccordement ont été proposés pour les anodes inertes.

Le brevet US 4 500 406 propose d'utiliser une anode possédant une partie active, une
15 partie métallique, apte au raccordement, et un gradient de composition entre la partie active et la partie métallique. Le brevet US 4 541 912 décrit un assemblage formé par compression isostatique à chaud d'un matériau cermet sur un substrat conducteur métallique. Ces solutions rendent plus difficile l'élaboration de l'anode et imposent des contraintes sur les paramètres de cuisson de la partie active de l'anode.

20 Le brevet américain US 4 623 555 décrit la formation d'un raccordement à l'aide d'un gradient de composition formé par pulvérisation plasma. Cette solution nécessite une parfaite maîtrise du procédé de formation de la couche intermédiaire et impose une étape supplémentaire complexe.

25 Les brevets US 4 468 298, US 4 468 299 et US 4 468 300 décrivent des joints formés par soudure diffusion, friction ou autre. Le brevet US 4 457 811 décrit un raccordement comportant une ou plusieurs lames élastiques soudées sur la surface intérieure ou extérieure d'une anode. Ces solutions nécessitent une réduction
30 chimique de la surface de contact avant la formation des joints, ce qui complique considérablement la fabrication des anodes. Ces solutions présentent également l'inconvénient de compliquer l'assemblage des raccordements électriques.

Les brevets américains US 4 357 226 et US 4 840 718 décrivent des raccordements mécaniques applicables à des ensembles d'anodes pleines. Ces modes de raccordement sont complexes.

5

Les brevets américains US 4 456 517, US 4 450 061, US 4 609 249 et US 6 264 810 décrivent des raccordements mécaniques applicables à des anodes possédant une cavité centrale. Ces raccordements sont sensibles à l'évolution des propriétés mécaniques de ses éléments constitutifs lors de l'utilisation des anodes et introduisent des tensions mécaniques entre l'anode et les pièces métalliques. En outre, ces solutions sont sensibles à l'atmosphère ambiante corrosive des cellules d'électrolyse. Afin de pallier cette difficulté, certains de ces brevets proposent également d'ajouter des écrans et/ou des matériaux inertes de remplissage. Ces moyens de protection complémentaires compliquent la réalisation des raccordements et la rendent plus coûteuse. La solution proposée par le brevet US 6 264 810 présente l'inconvénient supplémentaire de nécessiter un grand nombre de pièces distinctes qui doivent maintenir leurs caractéristiques mécaniques sur une longue période de temps.

La demanderesse a donc recherché des solutions pour éviter les inconvénients de l'art antérieur.

Description de l'invention

L'invention a pour objet un assemblage anodique comportant au moins une anode inerte et au moins un conducteur de raccordement destiné à l'alimentation électrique de l'anode, caractérisé en ce que :

- l'anode est creuse et prend la forme d'une poche,
- la surface de contact entre le conducteur et l'anode se situe à proximité (et typiquement en périphérie) de l'ouverture de l'anode,
- la liaison électrique et mécanique entre le conducteur et l'anode comporte un joint métallique brasé ou susceptible d'être formé par brasage en tout ou partie en cours d'utilisation.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, ledit joint brasé est susceptible de se consolider au cours de l'utilisation dudit ensemble dans une cellule de production d'aluminium par électrolyse. A cette fin, il comporte avantageusement
5 au moins un élément choisi parmi l'aluminium, l'argent, le cuivre, le magnésium, le manganèse, le titane et le zinc.

L'anode prend typiquement la forme d'une poche cylindrique, ou "doigt de gant", dont la surface extérieure de l'extrémité fermée est arrondie, ou quadrangulaire
10 arrondie dont les angles de la surface extérieure de l'extrémité fermée sont arrondis. Ces formes permettent d'éviter les disparités de densité de courant locale en utilisation, lorsque l'extrémité fermée est immergée dans un bain d'électrolyte à base de sel fondu.

15 La demanderesse a noté que les modes de raccordement connus, qui amènent le courant électrique directement au centre ou à proximité de la partie immergée dans le bain, entraînent une mauvaise répartition des lignes de courant, notamment dans les anodes ayant la forme d'une poche. Elle a également noté que cette répartition des lignes de courant pouvait conduire à des densités de courant trop faibles à certains
20 endroits (c'est-à-dire typiquement inférieures à environ 0,5 A/cm²), ce qui favorise localement la corrosion, et trop fortes à d'autres endroits (c'est-à-dire typiquement supérieures à 1,5 A/cm², voire supérieures à 2,5 A/cm²), ce qui accélère localement la dégradation par dissolution électrochimique.

25 La demanderesse a eu l'idée d'utiliser un joint brasé qui se consolide lors d'un traitement thermique, soit (en tout ou partie) avant l'utilisation de l'assemblage dans une cellule d'électrolyse, soit (en tout ou partie) in situ lors de l'utilisation de l'assemblage dans une cellule d'électrolyse. Le joint brasé permet d'éviter de mettre sous tension mécanique la partie de l'anode inerte qui sert au raccordement
30 mécanique. Le joint brasé permet d'obtenir une liaison mécanique et électrique commune et efficace, ce qui simplifie considérablement le procédé de fabrication. Cette variante est également avantageuse par le fait qu'elle autorise l'utilisation d'un

assemblage mécanique qui est dimensionné de manière à être suffisant pour assurer un maintien mécanique temporaire satisfaisant de l'anode jusqu'à la consolidation du joint brasé, mais pas nécessairement suffisant pour assurer la totalité des besoins mécaniques du raccordement requis en cours d'utilisation, car la consolidation du joint brasé apporte le complément de tenue mécanique requis en utilisation.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication des assemblages anodiques selon l'invention.

10 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'au moins un assemblage anodique selon l'invention, ou obtenu par le procédé de fabrication de l'invention, pour la production d'aluminium par électrolyse ignée.

15 L'invention a encore pour objet une cellule de production d'aluminium par électrolyse ignée comportant au moins un assemblage anodique selon l'invention ou obtenu par le procédé de fabrication de l'invention.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description détaillée de modes de réalisation particuliers et des figures annexées.

20

Les figures 1 à 7 sont relatives à l'invention. Les figures 1 et 3 à 6 illustrent des assemblages anodiques selon l'invention, vus en section longitudinale. La figure 2 illustre deux éléments de l'assemblage anodique de la figure 1. La figure 7 illustre l'évolution morphologique du matériau de brasage en cours de brasage.

25

L'assemblage anodique (1) selon l'invention comporte au moins une anode inerte creuse (2), au moins un conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) et au moins un joint métallique brasé, ou susceptible d'être formé par brasage, (31) apte à assurer un raccordement mécanique et électrique (30) entre le conducteur et l'anode.

30

La forme creuse de l'anode permet de limiter le coût de fabrication et de libérer un espace (21) utile à l'intérieur de celle-ci. Cet espace ou cavité (21) peut être utilisé,

par exemple, pour y introduire une ou plusieurs résistances chauffantes (9) destinées à chauffer l'anode avant son immersion dans le bain d'électrolyte liquide.

L'anode possède une surface intérieure (210) et une surface extérieure (230).

- 5 L'épaisseur E de la paroi (23) de l'anode peut être différente à différents endroits de l'anode. L'épaisseur de la partie latérale (23') de la paroi (23) de l'anode peut être uniforme ou non.

- 10 Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les anodes et les conducteurs de raccordement ont une symétrie axiale par rapport à un axe central A.

- 15 L'extrémité fermée (24) de l'anode (2) possède une surface (240), dite "active", destinée à être immergée dans un bain d'électrolyte à base de sel fondu. La surface active (240) de l'anode est de préférence exempte d'angles vifs afin d'éviter les effets de pointe dans la distribution du courant électrique en utilisation ; elle peut être de forme hémisphérique ou comporter des polygones à angles arrondis.

- 20 Selon l'invention, l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2), qui est opposée à l'extrémité fermée (24), est utilisée pour effectuer un raccordement mécanique et électrique à au moins un conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5). Le joint (31) est situé au niveau de la zone de raccordement (25) de l'anode.

Plus précisément, l'assemblage anodique (1) destiné à une cellule de production d'aluminium par électrolyse ignée selon l'invention comprend :

- 25 - au moins une anode inerte (2) en forme de poche, de longueur L, comportant une cavité (21), une extrémité ouverte (22) comportant une ouverture (200), une paroi (23) entourant la cavité (21), une extrémité fermée (24), et au moins un moyen de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) ;
- 30 - au moins un conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) comportant une extrémité de raccordement (42), et au moins un moyen de raccordement mécanique (44, 45, 46) apte à coopérer avec le ou les moyens de raccordement mécaniques (26, 27, 28, 29)

de l'anode (2) de manière à établir une liaison mécanique entre le conducteur et l'anode ;

- au moins un joint métallique brasé (31) ou au moins un matériau de brasage susceptible de former un joint métallique brasé (31) par brasage en tout ou partie en cours d'utilisation, ledit joint (31) étant situé entre tout ou partie d'au moins une surface (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) et tout ou partie d'au moins une surface (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5).

- 10 De manière avantageuse, les éléments de l'assemblage anodique selon l'invention, notamment lesdits moyens de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29, 44, 45, 46), peuvent être dimensionnés de manière à être suffisants pour assurer uniquement un maintien mécanique temporaire satisfaisant de l'anode jusqu'à la consolidation du joint brasé, avant utilisation ou en cours d'utilisation dans une cellule d'électrolyse.

- 15 Ledit joint (31) est situé entre tout ou partie d'au moins une surface (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) et tout ou partie d'au moins une surface (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5).

- 20 Le conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) est destiné à l'alimentation électrique de l'anode (2). Il peut comporter une cavité centrale (8). Le conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5), qui peut être formé de plusieurs pièces, comporte avantageusement au moins un élément (4) en alliage à base nickel (c'est-à-dire contenant plus de 50 % pds. de nickel) et l'extrémité de raccordement (42) se situe avantageusement sur cet
- 25 élément (4). L'alliage à base nickel est avantageusement un alliage UNS N06625, dit "alliage 625", et plus avantageusement un alliage UNS N06025, dit "alliage 602", dont la teneur en aluminium ajouté lui confère une meilleure résistance à la corrosion à chaud.

- 30 Tel qu'illustré aux figures 1, 3 et 4, le conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) peut comporter un conducteur intermédiaire (4), typiquement en alliage à base nickel, destiné à établir la liaison mécanique et électrique avec l'anode, et un conducteur

"extérieur" (5) destiné au support mécanique de l'ensemble anodique et au raccordement électrique à l'extérieur de la cellule d'électrolyse, généralement par un moyen raccordement extérieur (6). Tel qu'illustré à la figure 5, le conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) peut comporter deux ou plusieurs conducteurs intermédiaires (4, 4'). Les pièces (3, 4, 4', 5) sont fixées entre elles par un ou plusieurs raccords intermédiaires (7).

Le conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) a typiquement une forme allongée, éventuellement tubulaire.

10

Le ou les moyens de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) de l'anode (2) sont situés à proximité de l'extrémité ouverte (22). Ils couvrent une partie de l'extrémité ouverte (22) de l'anode représentant typiquement moins de 10 %, voire moins de 5 %, de la longueur L totale de l'anode.

15

Afin d'assurer un contact électrique suffisant, l'aire totale de la ou des surfaces de raccordement (20, 20', 20'') de l'anode est telle que, à l'intensité nominale en utilisation, la densité surfacique de courant est comprise de préférence entre 1 et 50 A/cm², de préférence encore entre 2 et 20 A/cm², et de préférence encore entre 5 et 15 A/cm². Ceci représente des valeurs de surface typiquement comprise entre 1 et 20 %, voire encore entre 5 % et 15 %, de l'aire totale de la surface extérieure (230) de l'anode.

Le ou les moyens de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) de l'anode (2) comprennent typiquement au moins un élément choisi parmi les collerettes (26), les cavités annulaires (27), les rainures annulaires (28) et les épaulements annulaires (29). Ces formes sont faciles à obtenir sur des anodes inertes à symétrie axiale.

Le ou les moyens de raccordement mécanique (44, 45, 46) du conducteur (3, 4, 4', 5) sont de préférence situés à proximité de l'extrémité de raccordement (42).

Le ou les moyens de raccordement mécanique (44, 45, 46) du conducteur (3, 4, 4', 5) comprennent typiquement au moins un élément choisi parmi les rainures annulaires (44), les jupes (45) et les épaulements annulaires (46). Ces formes sont faciles à obtenir – typiquement par décolletage – sur des pièces métalliques à symétrie axiale.

5

Les moyens de raccordement de l'anode (26, 27, 28, 29) et du conducteur (44, 45, 46) coopèrent avantageusement par au moins un des moyens choisis parmi le vissage, l'encliquetage, la friction, l'insertion ou l'emmanchement. L'insertion et l'emmanchement peuvent être effectués après avoir chauffé l'anode et/ou le

10

L'assemblage anodique (1) peut comporter un ou plusieurs moyens d'assemblage complémentaires (34, 340, 36), tels qu'un ou des anneaux de serrage (34, 340) et une ou des bagues (36) ouvertes ou fermées.

15

Les surfaces de raccordement (20) situées à proximité de l'ouverture (200) de l'anode (2) sont avantageusement inclinées (typiquement par rapport à l'axe A de l'assemblage) de manière à éviter l'écoulement du matériau de brasage (31') dans la cavité (21) lors du brasage et/ou de l'utilisation de l'assemblage anodique. A cette fin,

20

la ou les surfaces de raccordement (20, 20', 20'') de l'anode (2) comporte(nt) typiquement au moins un élément de surface (20) plat dont la tangente forme un angle α compris entre 45° et 90° , voire entre 60° et 90° , avec l'axe principal A de l'anode.

25

Les surfaces de raccordement (20, 20', 20'') sont typiquement au moins en partie sur la surface extérieure (230) de l'anode (2) lorsque le matériau constitutif de l'anode possède un coefficient de dilation inférieur à celui du matériau constitutif du conducteur de raccordement ; elles sont typiquement au moins en partie sur la surface intérieure (210) de l'anode dans le cas contraire.

30

L'assemblage anodique (1) peut également comporter au moins un joint complémentaire (33) destiné à confiner le joint brasé (31), généralement par une

limitation de l'écoulement du matériau de brasage. Cet écoulement peut se produire lors du traitement thermique ou lors de l'utilisation. Le joint complémentaire (33) est typiquement choisi parmi les anneaux et les bagues ouvertes ou fermées. Le joint complémentaire (33) peut être métallique ou non métallique.

5

De préférence, afin de limiter le développement de tensions mécaniques avant et/ou durant le brasage, l'assemblage du conducteur (3, 4, 4', 5) et de l'anode (2) ne comporte ni serrage ni contrainte entre le conducteur et l'anode.

- 10 De préférence, en utilisation, les moyens de raccordement (26, 27, 28, 29, 44, 45, 46) se situent dans une partie de la cellule au moins partiellement isolée des gaz corrosifs et à une température notablement plus basse que celle du bain (et de préférence inférieure à 850 °C), ce qui est réalisé par adaptation de la longueur L de l'anode inerte.

15

- Dans les modes de réalisation illustrés aux figures 1, 3 et 5, la périphérie de l'ouverture (200) de l'anode (2) comprend une collerette (26) tournée vers l'extérieur de l'anode et une cavité annulaire (27), également tournée vers l'extérieur de l'anode. Le conducteur de raccordement (3, 4, 5) comporte une jupe (45) fileté vers
- 20 l'intérieur. Les moyens de raccords comprennent en outre un anneau de serrage (34) fileté vers l'extérieur et apte à se visser à l'intérieur de la jupe (45).

- Dans le mode de réalisation de la figure 1, le joint métallique (31) est formé à partir d'un matériau de brasage sous forme d'un anneau mince et plat, placé dans l'espace
- 25 (32) entre les surfaces de raccordement (20, 20'') et (40, 40''). Les moyens de raccordement peuvent comprendre un anneau (33) pour limiter l'écoulement du matériau de brasage. Avant l'opération de brasage, l'anneau de serrage (34) fileté est vissé à l'intérieur de la jupe (45) de manière à rapprocher de l'anneau de brasage (31) les surfaces de raccordement (20, 20'') et (40, 40''). Les surfaces de raccordement
- 30 peuvent éventuellement être mises en contact avec, ou en appui sur, l'anneau de brasage.

Tel qu'illustré aux figures 3 à 5, le joint métallique (31) peut être formé à partir d'un matériau de brasage provenant en tout ou partie d'au moins un réservoir (35). L'espace (32, 32') est destiné à accumuler le matériau de brasage et à former un joint (31) lors du brasage. La surface (20) à proximité l'ouverture (200) est de préférence inclinée de manière à empêcher l'écoulement du matériau de brasage dans la cavité (21) de l'anode.

Dans le mode de réalisation de la figure 3, avant l'opération de brasage, l'anneau de serrage (34) fileté est vissé à l'intérieur de la jupe (45) de manière à rapprocher les surfaces de raccordement (20, 20') et (40, 40') l'une de l'autre tout en laissant un espace (32, 32') destiné à accumuler le matériau de brasage et à former un joint (31) lors du brasage.

Dans le mode de réalisation illustré à la figure 4, la périphérie de l'ouverture (200) de l'anode (2) comprend une rainure annulaire (28) tournée vers l'extérieur de l'anode. Le conducteur de raccordement (3, 4, 5) comporte une jupe (45) munie d'une rainure annulaire (44) tournée vers l'intérieur. Les moyens de raccordements comprennent en outre une bague d'encliquetage (36) apte à coopérer avec les rainures annulaires (28) et (44) de manière à établir une liaison mécanique entre le conducteur (4) et l'anode (2). Dans ces modes de réalisation, l'anode (2) est insérée à l'intérieur de la jupe (45) jusqu'à l'encliquetage des rainures (28) et (44) avant l'opération de brasage. Les surfaces de raccordement (20, 20') et (40, 40') forment un espace (32).

Dans le mode de réalisation illustré à la figure 5, la périphérie de l'ouverture (200) de l'anode (2) comprend une collerette (26) tournée vers l'extérieur de l'anode et une cavité annulaire (27), également tournée vers l'extérieur de l'anode. Le conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) comporte une jupe (45) sur laquelle peut être fixé un anneau de serrage (340), typiquement à l'aide de moyens de fixations (37) tels que des boulons. Avant l'opération de brasage, l'anneau de serrage (340) est fixé à la jupe (45) de manière à emprisonner la collerette (26) tout en laissant un espace (32, 32') destiné à accumuler le matériau de brasage et à former un joint (31) lors du brasage. La jonction entre le conducteur (4) et l'anode (2) reste lâche jusqu'au brasage.

Dans les modes de réalisation des figures 1, 3 et 5, les moyens de raccordement peuvent comprendre un anneau (figures 1 et 5) ou une bague (figure 3) (33) pour limiter l'écoulement du matériau de brasage.

5

Dans le mode de réalisation de la figure 6, le conducteur de raccordement (4) possède un épaulement annulaire (46) apte à coopérer avec un épaulement annulaire (29) correspondant sur l'anode (2). Ces épaulements ont des dimensions telles que l'assemblage peut être fait par une dilatation à chaud de l'une des deux pièces : (A) à
10 chaud, l'espace G entre les pièces est suffisant pour permettre l'insertion de l'anode dans le conducteur ; (B) à froid, les épaulements s'insèrent l'un dans l'autre et permettent un maintien mécanique temporaire jusqu'à la consolidation du joint brasé (31). La température de chauffage, en vue de l'assemblage, est de préférence plus
15 faible que la température de fusion du matériau de brasage afin d'éviter son écoulement pendant l'assemblage.

Comme dans le cas de la configuration de la figure 6, l'espace (32') entre certaines surfaces en regard (20', 40') destinées à être brasées peut être sensiblement vertical ou conique.

20

Le matériau de brasage peut changer de position et de forme en cours de brasage. Ainsi, tel qu'illustré à la figure 7, le matériau de brasage, qui a initialement une forme et une position déterminée initiales (31') (figure 7A), peut se déformer lors du traitement thermique, typiquement par écoulement, pour occuper un volume final
25 (31) en contact intime avec les surfaces de raccordement (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') (figure 7B). La position initiale peut être en tout ou partie dans un réservoir (35).

L'assemblage anodique peut comporter un isolant thermique (10) dans la cavité centrale (21) de l'anode, afin d'éviter, notamment, le surchauffer le conducteur de
30 raccordement extérieur (5) par le rayonnement intérieur de l'anode.

L'anode (2) est typiquement choisie parmi les anodes comportant un matériau céramique, les anodes comportant un matériau métallique et les anodes comportant un matériau cermet.

- 5 Le procédé de fabrication d'un assemblage anodique (1) selon l'invention comprend :
- la fourniture d'au moins une anode inerte (2) en forme de poche, de longueur L, comportant une cavité (21), une extrémité ouverte (22) comportant une ouverture (200), une paroi (23) entourant la cavité (21), une extrémité fermée (24), et au moins un moyen de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) ;
 - 10 - la fourniture d'au moins un conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) comportant une extrémité de raccordement (42), et au moins un moyen de raccordement mécanique (44, 45, 46) apte à coopérer avec le ou les moyens de raccordement mécaniques (26, 27, 28, 29) de l'anode (2) de manière à établir une liaison mécanique entre le conducteur et l'anode ;
 - 15 - la fourniture d'au moins un matériau de brasage apte à former un joint métallique ;
 - la mise en place du ou des matériaux de brasage à un endroit déterminé à proximité d'au moins une des surfaces (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) ou des surfaces (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5) destinées à être raccordées par brasage ;
 - 20 - l'assemblage du conducteur (3, 4, 4', 5) et de l'anode (2) de manière à rapprocher lesdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') ;
 - un traitement thermique apte à entraîner la formation d'un joint brasé (31) entre le conducteur et l'anode à partir du ou des matériaux de brasage.
- 25 Le joint brasé (31) se forme entre lesdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') et constitue ainsi un raccordement mécanique et électrique entre le conducteur et l'anode.
- L'opération d'assemblage du conducteur (3, 4, 4', 5) et de l'anode (2) produit de
- 30 préférence un assemblage lâche, qui ne se rigidifie que lors du traitement thermique. Cette variante permet d'éviter les contraintes mécaniques.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition du matériau de brasage, ou de l'un des matériaux de brasage, est susceptible d'être modifiée lors du traitement thermique de manière à en augmenter la température de fusion jusqu'à une valeur supérieure à la température maximale subie par ledit joint brasé (31) en cours d'utilisation. Cette modification consolide le joint. Elle peut être obtenue par l'un au moins des mécanismes suivants :

- par évaporation d'au moins une partie de l'un de ses éléments constitutifs, ledit élément étant par exemple du zinc ou du magnésium ;
 - par réaction chimique d'au moins une partie de l'un de ses éléments constitutifs avec un des constituants de l'atmosphère ambiante, notamment l'oxygène. Ledit élément constitutif peut être, par exemple, de l'aluminium, du zinc, du magnésium ou du phosphore ;
 - par échange par diffusion, avec ou sans réaction d'oxydoréduction, d'au moins un élément avec l'une desdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40''). L'échange peut avoir lieu du matériau de brasage vers la surface attenante et/ou de la surface attenante vers le matériau de brasage. Dans le dernier cas, il est possible de revêtir tout ou partie desdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') d'un matériau comprenant un élément, tel que du nickel, susceptible de diffuser dans le matériau de brasage. L'échange peut éventuellement avoir lieu par l'intermédiaire de réactions d'oxydoréduction. Plus précisément, ladite composition peut contenir au moins un élément susceptible de s'échanger par au moins une réaction d'oxydoréduction avec ladite anode inerte (2), ledit élément étant typiquement choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le phosphore, le titane, le zirconium, l'hafnium et le zinc.
- Ces mécanismes peuvent être obtenus avec des matériaux de brasage choisis parmi les alliages ou mélanges comprenant du cuivre, de l'argent, du manganèse et/ou du zinc.

Lesdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') peuvent être revêtues, en tout ou partie, d'un matériau mouillable par le ou les matériaux de brasage.

Selon une variante avantageuse de l'invention, le ou les matériaux de brasage sont introduits, en tout ou partie, dans l'espace qui sépare les surfaces (20, 20', 20'') et (40, 40', 40'') destinées à être brasées. En d'autres termes, ladite mise en place comporte l'introduction d'au moins une partie du ou des matériaux de brasage entre
5 tout ou partie d'au moins une surface (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) et tout ou partie d'au moins une surface (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5).

Selon une autre variante avantageuse de l'invention, le conducteur (3, 4, 4', 5)
10 comporte au moins un réservoir (35), ladite mise en place comporte l'introduction d'au moins un matériau de brasage dans au moins un réservoir (35) avant le traitement thermique, et l'assemblage du conducteur (3, 4, 4', 5) et de l'anode (2) est effectué de manière à laisser un espace libre (32, 32') entre le conducteur et l'anode. Le ou les matériaux de brasage sont introduits entre tout ou partie d'au moins une
15 surface (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) et tout ou partie d'au moins une surface (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5) par écoulement dudit matériau lors du traitement thermique.

Le traitement thermique est avantageusement effectué lors de l'utilisation de
20 l'assemblage anodique (1) dans une cellule d'électrolyse.

Les modes de raccordement connus sont à la température de la partie immergée de l'anode, et donc proche de la température du bain d'électrolyse, alors que le raccordement selon l'invention donne une température très homogène, tout en
25 maintenant la température de connexion à une valeur nettement inférieure à la température d'électrolyse, ce qui diminue les contraintes électriques, mécaniques et chimiques sur le raccordement.

Essais

30

Essai 1

Un essai de raccordement a été effectué avec un dispositif similaire à celui de la figure 5.

5 Dans cet essai, l'anode était en cermet dont la phase céramique comportait un ferrite de nickel et la phase métallique était à base de cuivre.

10 Le matériau de brasage était un alliage CuZn, avec 60 % en poids de Cu et 40 % en poids de Zn. L'intervalle de fusion de cet alliage était de 870 à 900 °C. Le raccordement a été préchauffé à 900°C avant l'utilisation de l'anode dans une cellule électrolytique dont le bain était à base de cryolithe fondue. La fusion partielle du matériau de brasage au moment du préchauffage a suffi à conférer au raccordement une connexion électrique satisfaisante. Au démontage, il a été observé que le zinc s'était en partie évaporé et oxydé et que l'utilisation avait provoqué un traitement complémentaire qui avait entraîné l'augmentation de la température de fusion du joint
15 bien au-dessus de 900°C.

Essai 2

20 Un essai de raccordement a été effectué avec un dispositif similaire à celui de la figure 6.

Dans cet essai, l'anode était en cermet ayant la même composition que l'essai 1.

25 Le matériau de brasage était un alliage CuZn, avec 30 % en poids de Cu et 70 % en poids de Zn. L'intervalle de fusion de cet alliage était de 700 à 820 °C. Le traitement thermique de brasage a été réalisé entièrement in situ. Il a donné un joint brasé offrant une connexion électrique stable dans le temps et de faible résistivité électrique.

30 Dans les essais 1 et 2, le diamètre extérieur D_o de l'anode était typiquement de l'ordre de 70 à 75 % de la longueur L de l'anode. Le diamètre intérieur D de l'anode était

égal à environ 60 à 65 % du diamètre extérieur. L'épaisseur E de la paroi latérale était uniforme.

Listes des repères numériques

5

- | | |
|--------------|---|
| 1 | Assemblage anodique |
| 2 | Anode |
| 3 | Conducteur de raccordement |
| 4 | Conducteur de raccordement intermédiaire |
| 10 4' | Conducteur de raccordement intermédiaire (rallonge) |
| 5 | Conducteur de raccordement extérieur |
| 6 | Moyen de raccordement extérieur |
| 7 | Raccordement intermédiaire |
| 8 | Cavité centrale du conducteur de raccordement |
| 15 9 | Résistance chauffante |
| 10 | Isolant thermique |
| 20, 20', 20" | Surface de raccordement de l'anode |
| 21 | Cavité de l'anode |
| 22 | Extrémité ouverte |
| 20 23 | Paroi de l'anode |
| 23' | Partie latérale de la paroi de l'anode |
| 24 | Extrémité fermée de l'anode |
| 25 | Zone de raccordement de l'anode |
| 26 | Collerette |
| 25 27 | Cavité annulaire |
| 28 | Rainure annulaire |
| 29 | Epaulement annulaire |
| 30 | Raccordement conducteur/anode |
| 31 | Joint métallique brasé |
| 30 31' | Matériau de brasage |
| 32, 32' | Espace entre les surfaces de raccordement de l'anode et du conducteur |
| 33 | Joint complémentaire |

- 34 Anneau de serrage fileté
- 35 Réservoir
- 36 Bague
- 37 Moyen de fixation
- 5 40, 40', 40" Surface de raccordement du conducteur de raccordement
- 41 Cavité centrale du conducteur de raccordement intermédiaire
- 42 Extrémité de raccordement
- 43 Paroi du conducteur de raccordement intermédiaire
- 44 Rainure annulaire
- 10 45 Jupe
- 46 Epaulement annulaire
- 200 Ouverture
- 210 Surface intérieure de l'anode
- 230 Surface extérieure de l'anode
- 15 240 Surface active de l'anode
- 340 Anneau de serrage

REVENDICATIONS

1. Assemblage anodique (1) destiné à une cellule de production d'aluminium par
5 électrolyse ignée et comprenant :
 - au moins une anode inerte (2) en forme de poche, de longueur L, comportant une cavité (21), une extrémité ouverte (22) comportant une ouverture (200), une paroi (23) entourant la cavité (21), une extrémité fermée (24), et au moins un moyen de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) ;
 - 10 - au moins un conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) comportant une extrémité de raccordement (42), et au moins un moyen de raccordement mécanique (44, 45, 46) apte à coopérer avec le ou les moyens de raccordement mécaniques (26, 27, 28, 29) de l'anode (2) de manière à établir une liaison mécanique entre le conducteur et l'anode ;
 - 15 - au moins un joint métallique brasé (31) ou au moins un matériau de brasage susceptible de former un joint métallique brasé (31) par brasage en tout ou partie en cours d'utilisation, ledit joint (31) étant situé entre tout ou partie d'au moins une surface (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) et tout ou partie d'au moins une surface (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42)
20 du conducteur (3, 4, 4', 5).
2. Assemblage anodique (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ou les moyens de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) de l'anode (2) couvrent une
25 partie de ladite extrémité ouverte (22) représentant moins de 10 % de la longueur L totale de l'anode.
3. Assemblage anodique (1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'aire totale de la ou des surfaces de raccordement (20, 20', 20'') est telle que, à l'intensité nominale en utilisation, la densité surfacique de courant est comprise
30 entre 1 et 50 A/cm².

4. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le ou les moyens de raccordement mécanique (44, 45, 46) du conducteur (3, 4, 4', 5) sont situés à proximité de l'extrémité de raccordement (42).
- 5
5. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ou les moyens de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) de l'anode (2) comprennent au moins un élément choisi parmi les collerettes (26), les cavités annulaires (27), les rainures annulaires (28) et les épaulements annulaires (29).
- 10
6. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le ou les moyens de raccordement mécanique (44, 45, 46) du conducteur (3, 4, 4', 5) comprennent au moins un élément choisi parmi les rainures annulaires (44), les jupes (45) et les épaulements annulaires (46).
- 15
7. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que lesdits moyens de raccordement mécanique du conducteur et de l'anode (26, 27, 28, 29, 44, 45, 46) coopèrent par au moins un des moyens choisis parmi le vissage, l'encliquetage, la friction, l'insertion ou l'emmanchement.
- 20
8. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un moyen d'assemblage complémentaire (34, 340, 36).
- 25
9. Assemblage anodique (1) selon la revendication 8, caractérisé en ce que le moyen d'assemblage complémentaire est choisi parmi les anneaux de serrage (34, 340) et les bagues (36) ouvertes ou fermées.
- 30

10. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un joint complémentaire (33) destiné à confiner ledit joint brasé (31).
- 5 11. Assemblage anodique (1) selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit joint complémentaire (33) est choisi parmi les anneaux ou les bagues ouvertes ou fermées.
- 10 12. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit joint brasé (31) est susceptible de se consolider au cours de l'utilisation dudit ensemble dans une cellule de production d'aluminium par électrolyse.
- 15 13. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit joint brasé (31) comporte au moins un élément choisi parmi l'aluminium, l'argent, le cuivre, le magnésium, le manganèse, le titane et le zinc.
- 20 14. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) comporte au moins un élément (4) en alliage à base nickel et en ce que l'extrémité de raccordement (42) se situe sur cet élément (4).
- 25 15. Assemblage anodique (1) selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'alliage à base nickel est un alliage UNS N06625 ou un alliage UNS N06025.
- 30 16. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que ladite anode (2) est choisie parmi les anodes comportant un matériau céramique, les anodes comportant un matériau métallique et les anodes comportant un matériau cermet.

17. Assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une résistance chauffante (9) dans la cavité (21) de l'anode (2).
- 5 18. Procédé de fabrication d'un assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend :
- la fourniture d'au moins une anode inerte (2) en forme de poche, de longueur L, comportant une cavité (21), une extrémité ouverte (22) comportant une ouverture (200), une paroi (23) entourant la cavité (21), une extrémité fermée (24), et au moins un moyen de raccordement mécanique (26, 27, 28, 29) ;
 - 10 - la fourniture d'au moins un conducteur de raccordement (3, 4, 4', 5) comportant une extrémité de raccordement (42), et au moins un moyen de raccordement mécanique (44, 45, 46) apte à coopérer avec le ou les moyens de raccordement mécaniques (26, 27, 28, 29) de l'anode (2) de manière à établir une liaison
 - 15 mécanique entre le conducteur et l'anode ;
 - la fourniture d'au moins un matériau de brasage apte à former un joint métallique ;
 - la mise en place du ou des matériaux de brasage à un endroit déterminé à proximité d'au moins une des surfaces (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22)
 - 20 de l'anode (2) ou des surfaces (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5) destinées à être raccordées par brasage ;
 - l'assemblage du conducteur (3, 4, 4', 5) et de l'anode (2) de manière à rapprocher lesdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') ;
 - 25 - un traitement thermique apte à entraîner la formation d'un joint brasé (31) entre le conducteur et l'anode à partir du ou des matériaux de brasage.
19. Procédé de fabrication selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'opération d'assemblage du conducteur (3, 4, 4', 5) et de l'anode (2) produit un assemblage lâche.
- 30 20. Procédé de fabrication selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que la composition du matériau de brasage, ou de l'un des matériaux de brasage, est

susceptible d'être modifiée lors du traitement thermique de manière à en augmenter la température de fusion jusqu'à une valeur supérieure à la température maximale subie par ledit joint brasé (31) en cours d'utilisation.

- 5 21. Procédé de fabrication selon la revendication 20, caractérisé en ce que la composition du matériau de brasage, ou de l'un des matériaux de brasage, est susceptible d'être modifiée par évaporation d'au moins une partie de l'un de ses éléments constitutifs.
- 10 22. Procédé de fabrication selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit élément constitutif est du zinc ou du magnésium.
23. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que la composition du matériau de brasage, ou de l'un des
15 matériaux de brasage, est susceptible d'être modifiée par réaction chimique d'au moins une partie de l'un de ses éléments constitutifs avec un des constituants de l'atmosphère ambiante.
24. Procédé de fabrication selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit
20 élément constitutif est l'aluminium, du zinc, du magnésium ou du phosphore.
25. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 20 à 24, caractérisé en ce que la composition du matériau de brasage, ou de l'un des matériaux de brasage, est susceptible d'être modifiée par échange par diffusion,
25 avec ou sans réaction d'oxydoréduction, d'au moins un élément avec l'une desdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'').
26. Procédé de fabrication selon la revendication 25, caractérisé en ce que tout ou
30 partie desdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') est revêtue d'un matériau comprenant un élément, tel que du nickel, susceptible de diffuser dans le matériau de brasage.

27. Procédé de fabrication selon la revendication 25 ou 26, caractérisé en ce que ladite composition contient au moins un élément susceptible de s'échanger par au moins une réaction d'oxydoréduction avec ladite anode inerte (2).
- 5 28. Procédé de fabrication selon la revendication 27, caractérisé en ce que ledit élément est choisi parmi le magnésium, l'aluminium, le phosphore, le titane, le zirconium, l'hafnium et le zinc.
- 10 29. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 20 à 28, caractérisé en ce que le matériau de brasage est un mélange ou un alliage comprenant au moins un élément choisi parmi le cuivre, l'argent, le manganèse et le zinc.
- 15 30. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 18 à 29, caractérisé en ce que ladite mise en place comporte l'introduction d'au moins une partie du ou des matériaux de brasage entre tout ou partie d'au moins une surface (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) et tout ou partie d'au moins une surface (40, 40', 40'') de l'extrémité de raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5).
- 20 31. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 18 à 30, caractérisé en ce que le conducteur (3, 4, 4', 5) comporte au moins un réservoir (35), en ce que ladite mise en place comporte l'introduction d'au moins un matériau de brasage dans au moins un réservoir (35) avant le traitement thermique, en ce que l'assemblage du conducteur (3, 4, 4', 5) et de l'anode (2) est effectué de manière à laisser un espace libre (32, 32') entre le conducteur et l'anode et en ce que le ou les matériaux de brasage sont introduits entre tout ou partie d'au moins une surface (20, 20', 20'') de l'extrémité ouverte (22) de l'anode (2) et tout ou partie d'au moins une surface (40, 40', 40'') de l'extrémité de
30 raccordement (42) du conducteur (3, 4, 4', 5) par écoulement dudit matériau lors du traitement thermique.

32. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 18 à 31, caractérisé en ce que lesdites surfaces (20, 20', 20'', 40, 40', 40'') sont revêtues, en tout ou partie, d'un matériau mouillable par le ou les matériaux de brasage.
- 5 33. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 18 à 32, caractérisé en ce que ledit traitement thermique est effectué en tout ou partie lors de l'utilisation de l'assemblage anodique (1) dans une cellule d'électrolyse.
- 10 34. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 18 à 33, caractérisé en ce que la ou les surfaces (20) à proximité de l'ouverture (200) de l'anode (2) sont inclinées de manière à éviter l'écoulement du matériau de brasage dans la cavité (21) lors du brasage et/ou de l'utilisation de l'assemblage anodique.
- 15 35. Utilisation d'au moins un assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou obtenu par le procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 18 à 34 pour la production d'aluminium par électrolyse ignée.
- 20 36. Cellule de production d'aluminium par électrolyse ignée comportant au moins un assemblage anodique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou obtenu par le procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 18 à 34.

1/7

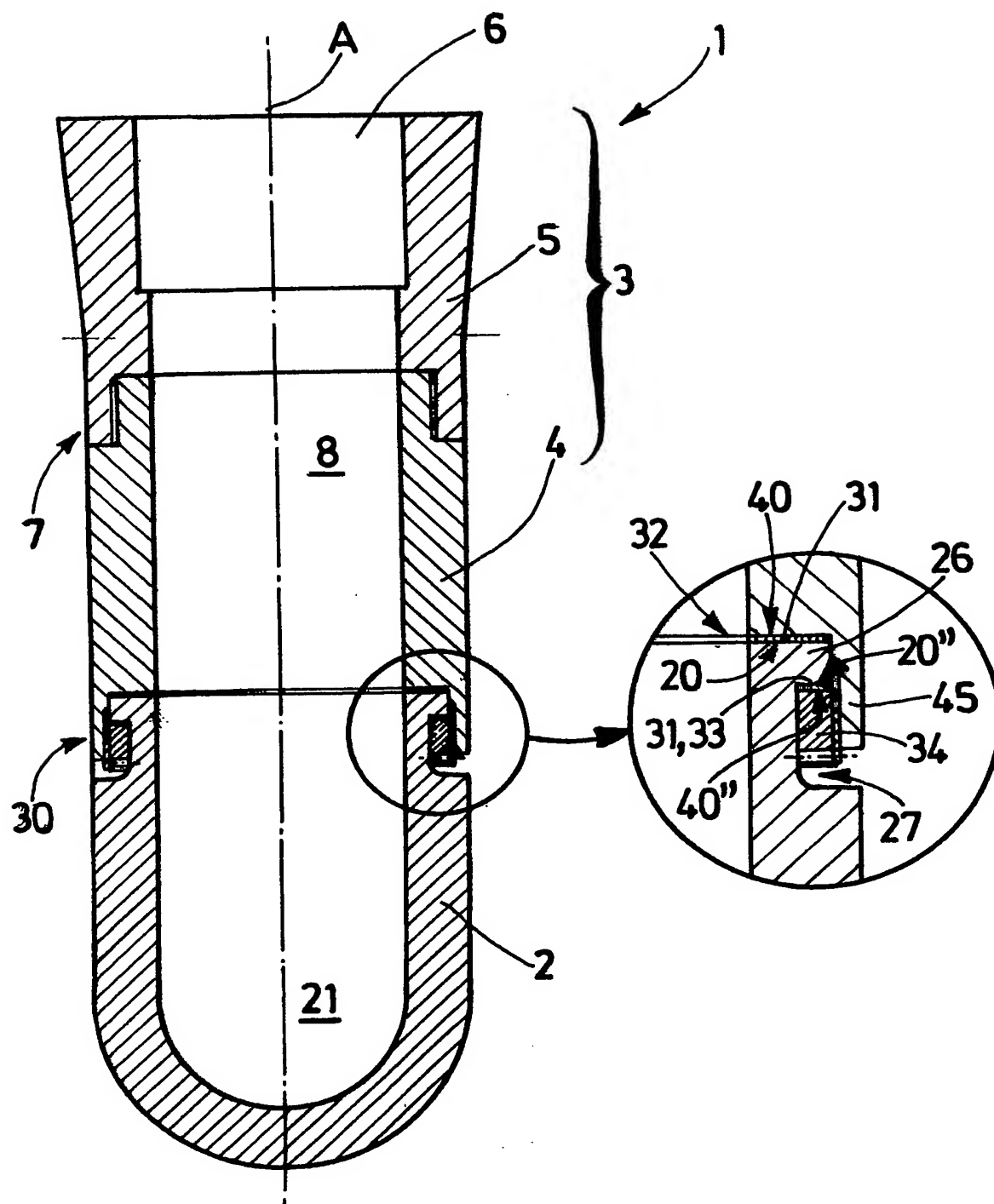
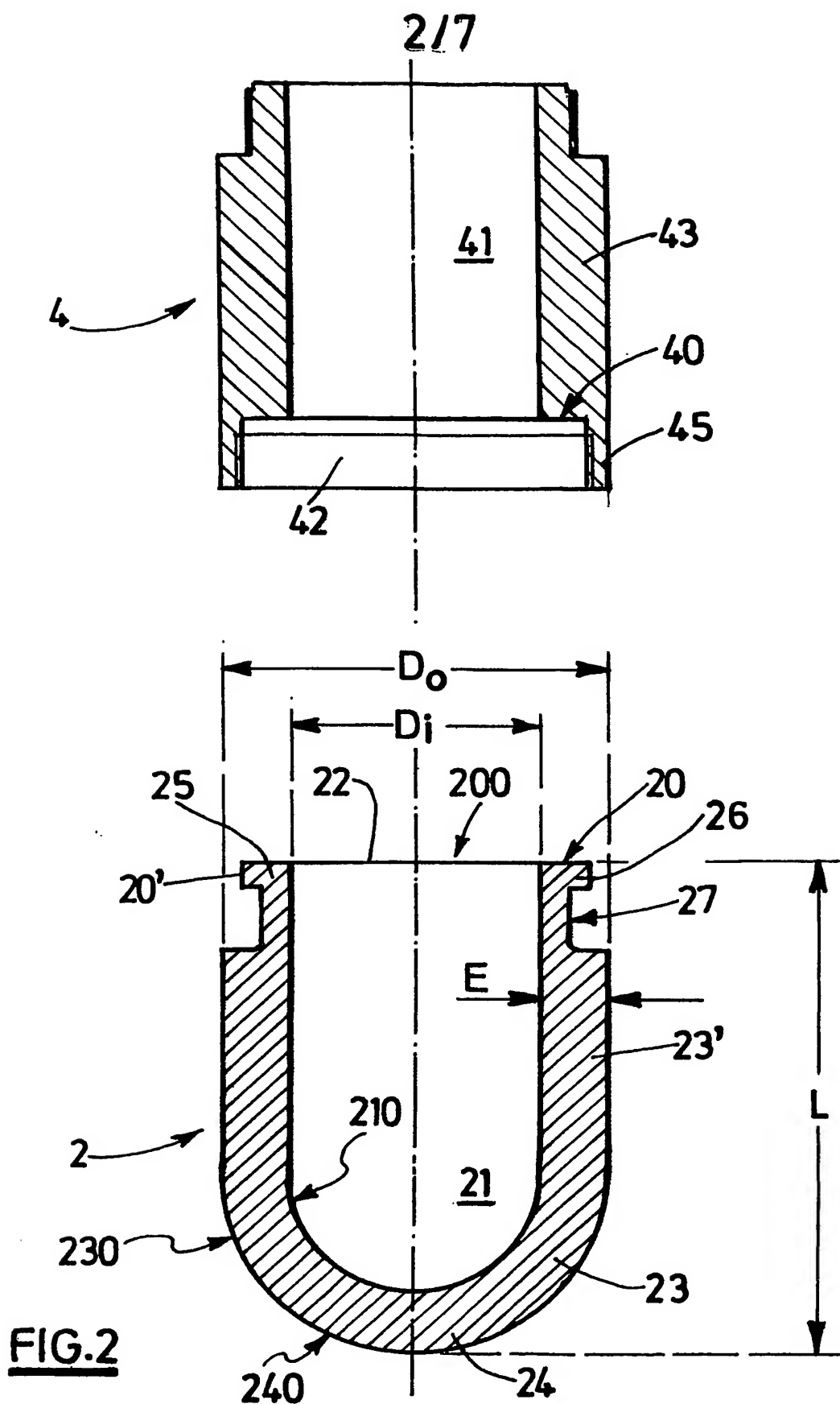
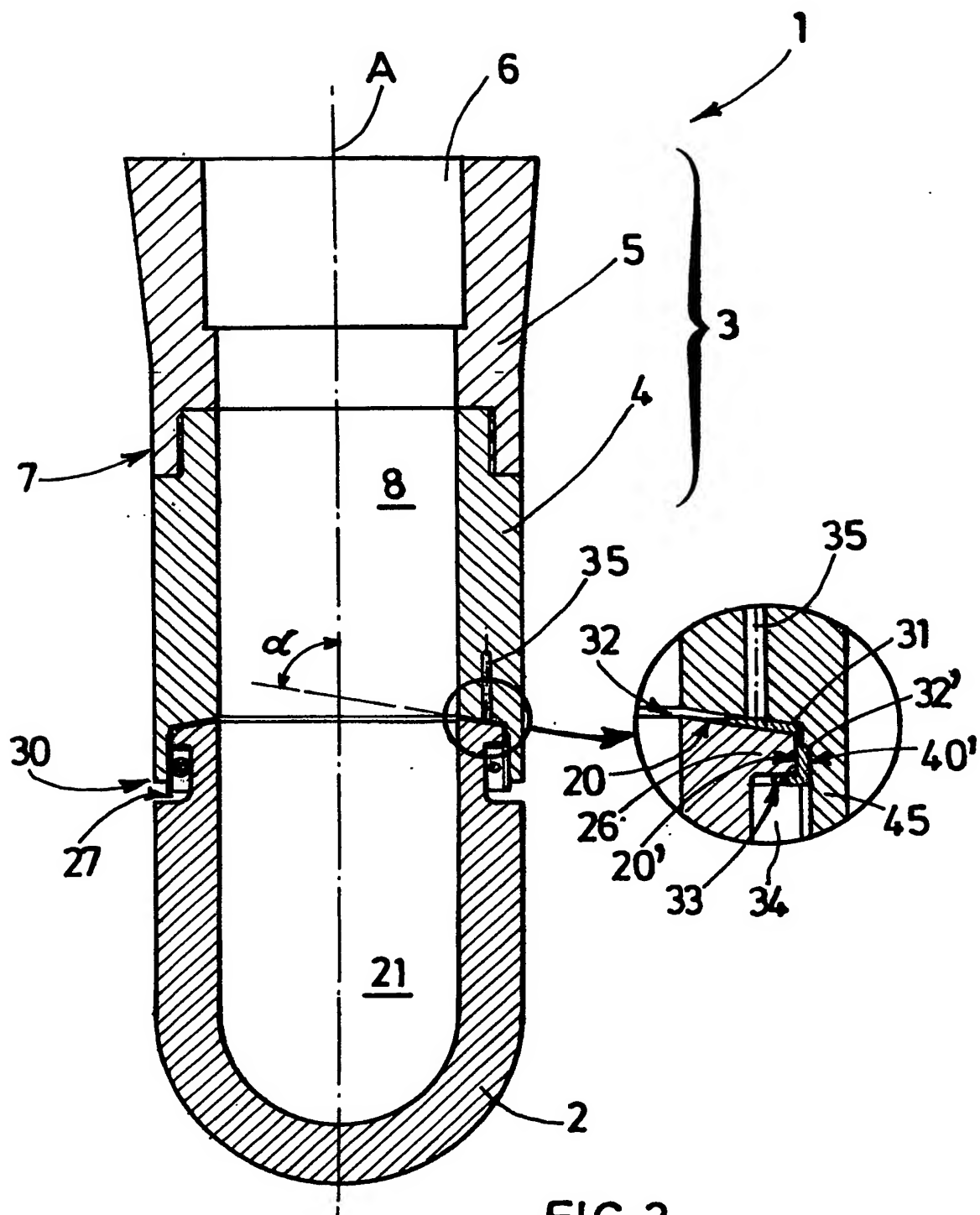


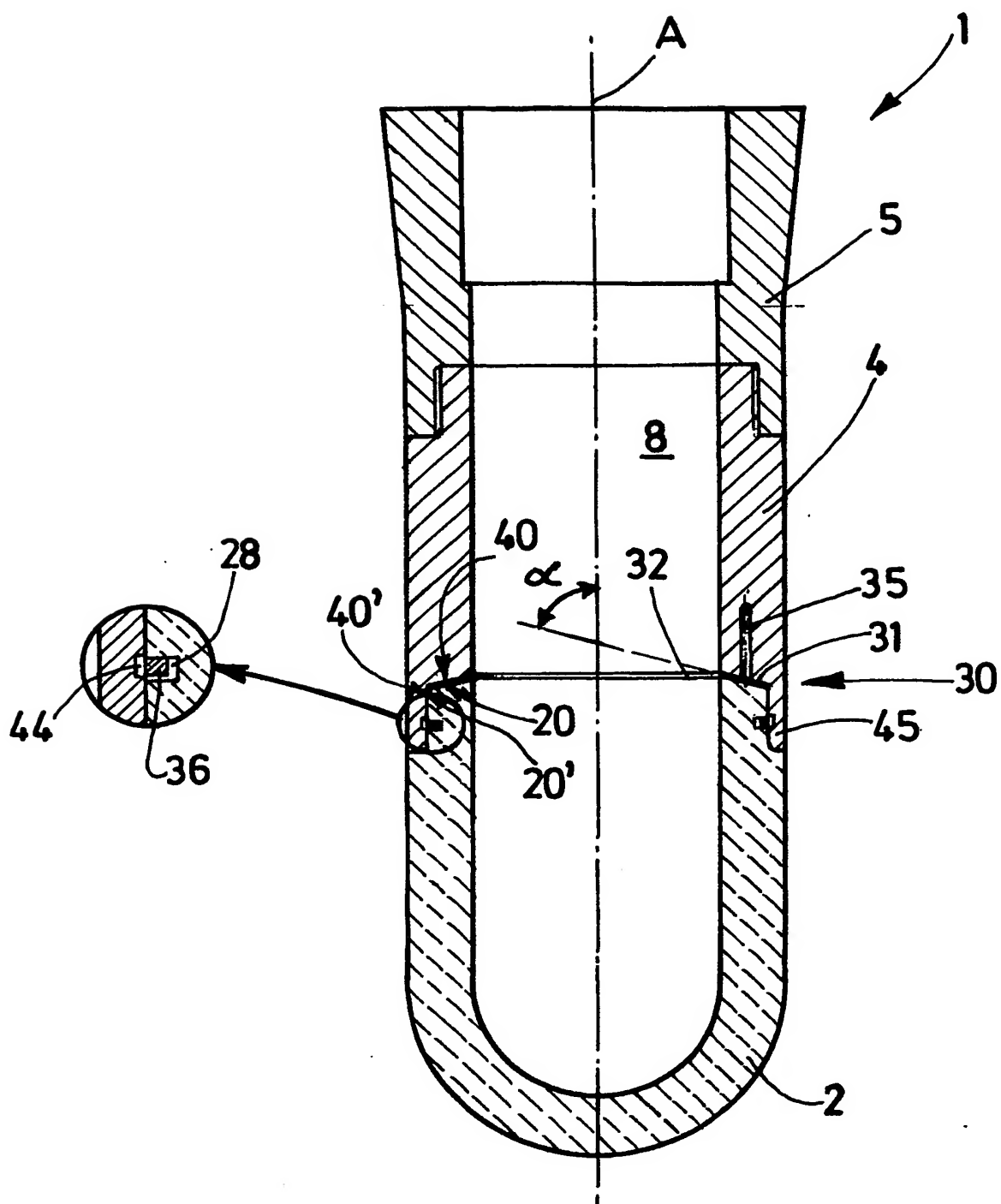
FIG.1



3/7

FIG.3

4/7

FIG.4

517

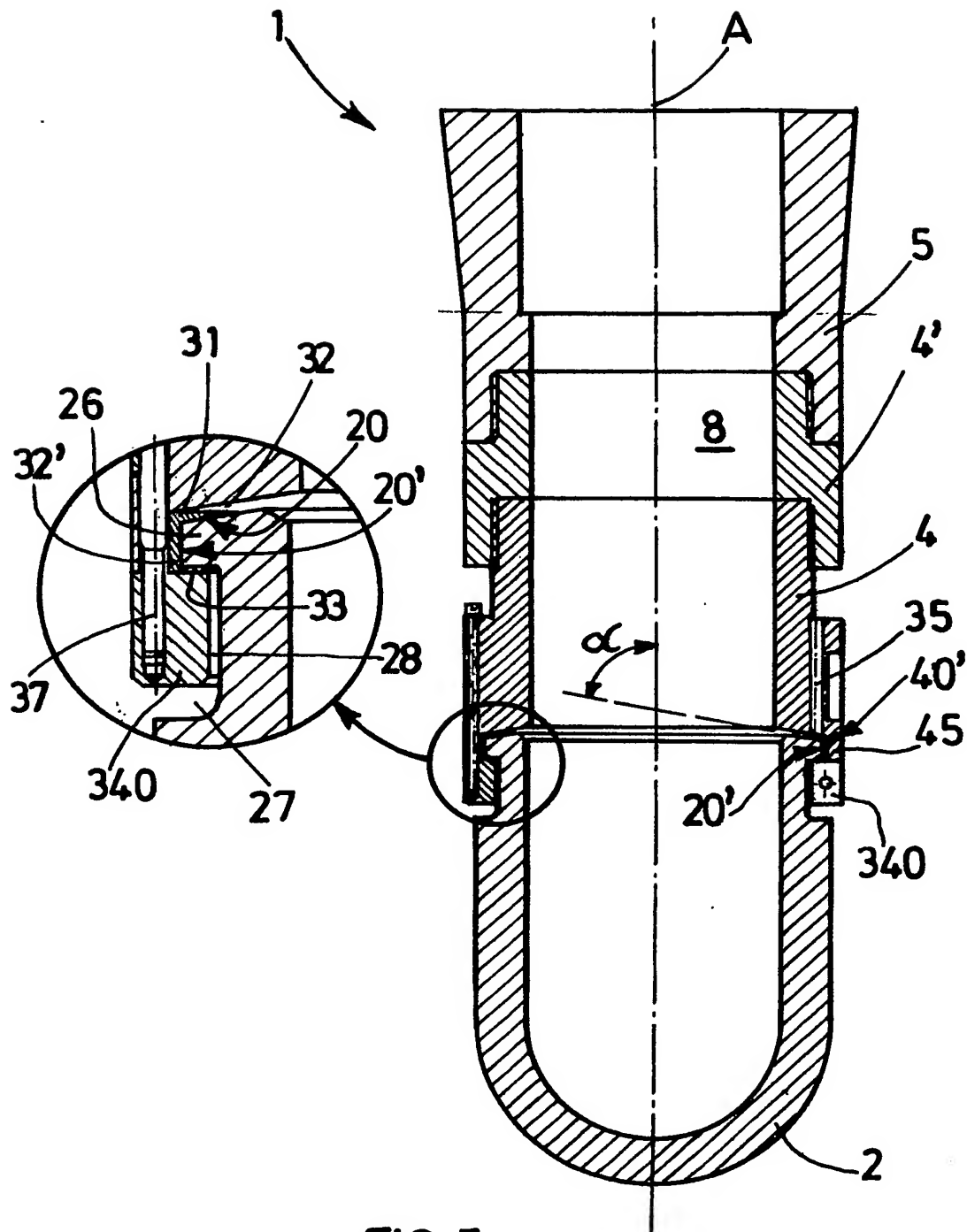


FIG. 5

6/7

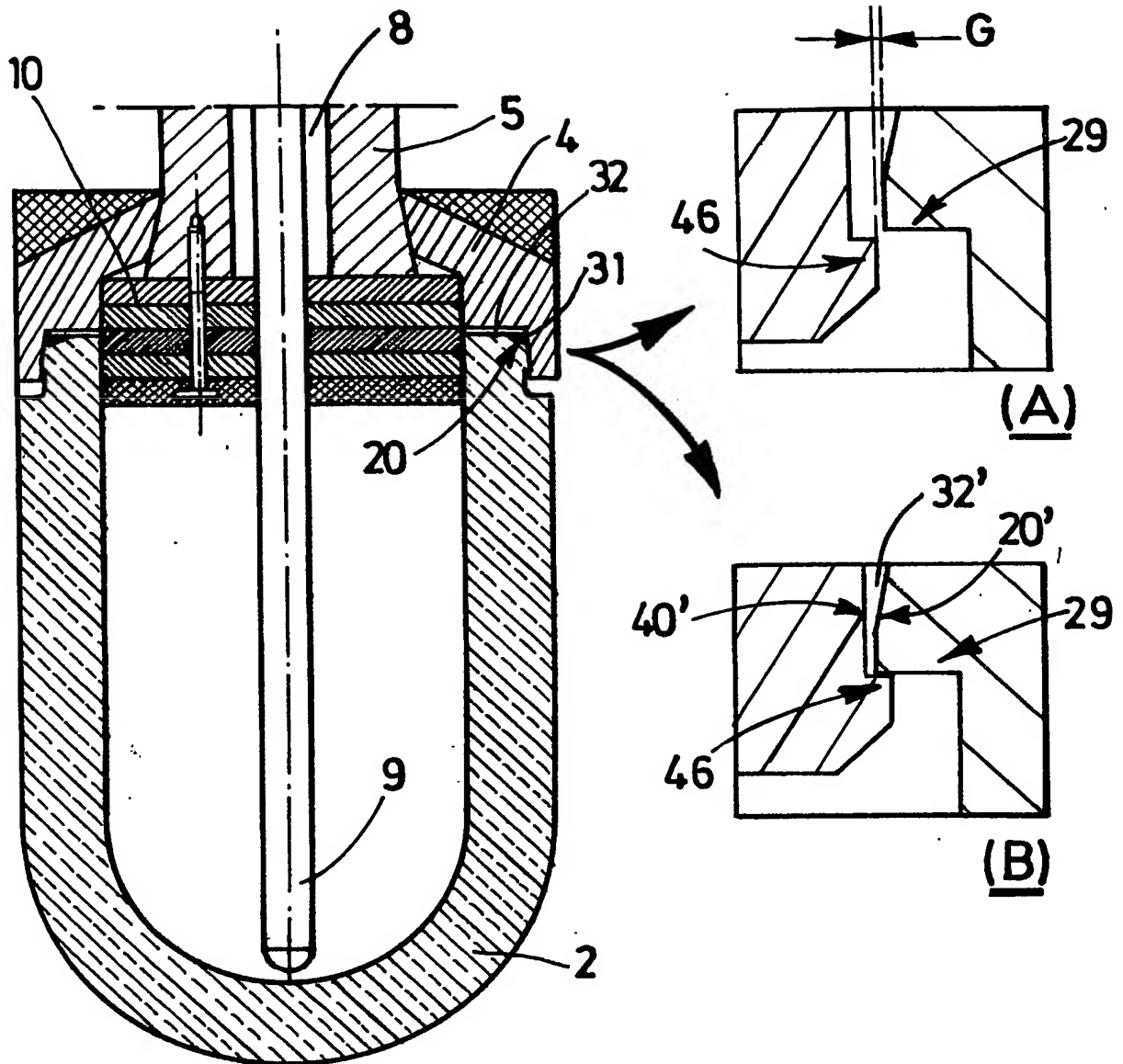


FIG. 6

7/7

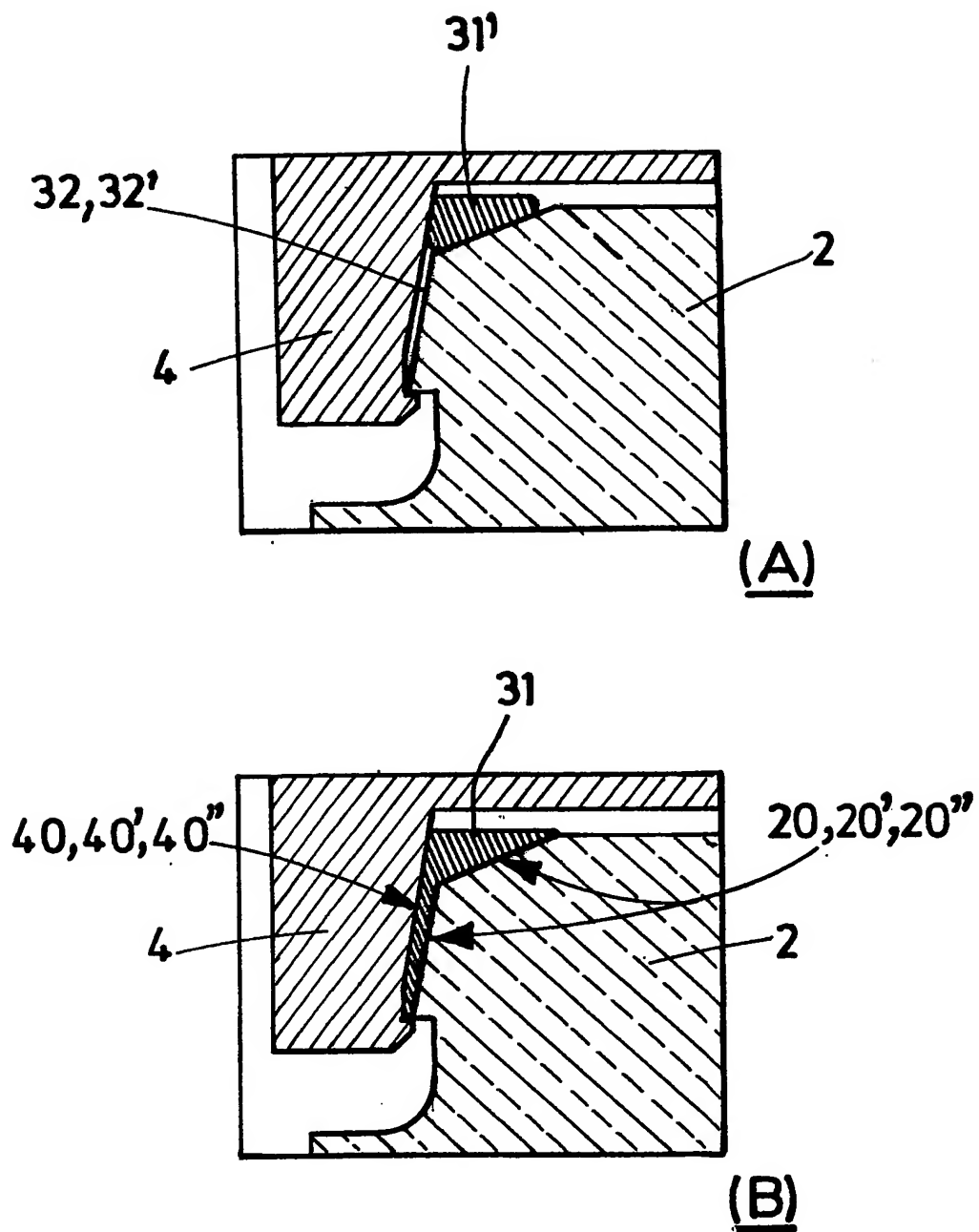


FIG.7